

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日

2002年10月31日 (31.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 02/085985 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 101/00, 71/02, 33/00, C08K 7/22, C09K 3/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/03917

(22) 国際出願日: 2002年4月19日 (19.04.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-120961 2001年4月19日 (19.04.2001) JP  
特願2001-377683 2001年12月11日 (11.12.2001) JP  
特願2002-70538 2002年3月14日 (14.03.2002) JP  
特願2002-108861 2002年4月11日 (11.04.2002) JP

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金盛 友香 (KANAMORI,Yuka) [JP/JP]; 〒655-0872 兵庫県 神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17 三青荘 Hyogo (JP). 高瀬 純治 (TAKASE,Junji) [JP/JP]; 〒673-0011 兵庫県明石市 西明石町5丁目5-20 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI,Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鎌淵化  
学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];  
〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島3丁目2番4号  
Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition which comprises (a) a vinyl polymer having a reactive silicon containing group, such as a (meth)acrylic polymer having a reactive silicon containing group, (b) a polyoxyalkylene type polymer having a reactive silicon containing group, such as polyoxypropylene having a reactive silicon containing group, and (c) a plasticizer having an acrylic component, such as an acrylic polymer, and is reacted and crosslinked in the presence of moisture to provide a rubbery cured product. The cured product can exhibit significantly improved weather resistance over a long period of time, while maintaining physical properties, such as tensile properties and rubber-like elasticity, at levels required of a sealing composition for use in general building.

(57) 要約:

本発明は、一般建築用シーリング材組成物として要求される引張物性やゴム弾性を有する物性範囲で、長期にわたる耐候性を著しく改良する。

反応性ケイ素基を有する (メタ) アクリル系重合体などの反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) 、反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレンなどの反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) 、及びアクリル系重合体などのアクリル成分を有する可塑剤 (c) を含有する、湿分の存在下で反応し架橋してゴム状硬化物を与える硬化性組成物である。

WO 02/085985 A1

## 明細書

## 硬化性組成物

## 技術分野

5 本発明は、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体を含有する新規な硬化性組成物に関する。

## 背景技術

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体をベースにした室  
10 溫硬化性組成物は、例えば建築物のシーラント（変成シリコーン系シーリング材と呼ばれている）に利用でき、安価で優れた性能を有している。これらは種々の特性が要求されるが、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械物性に加え、長期にわたる耐候性は重要な特性であり、これまでにも多くの検討が行われてき  
ている。その結果、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械物性は硬化性組  
15 成物中にフタル酸エステルやポリエーテル系可塑剤等を添加することによりシーリング材に好適な物性を得ることができる事が知られている。また、耐候性は反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体に反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドすることにより、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体のみで用いた場合に比較して改良できることが特  
20 開昭59-122541号、同60-031556号等に開示されている。

本発明者らは公知技術に基づき、機械物性、および長期にわたる耐候性を満足するような硬化性組成物を得るために、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体に、フタル酸エステルやポリエーテル系可塑剤を添加した硬化性組成物を検討し  
25 たところ、機械物性は改良されたが耐候性は未だ不十分であった。

## 発明の要約

本発明の目的は、これまで一般建築用シーリング材組成物として要求される引張り物性やゴム弹性を有するものであって、長期にわたる耐候性が著しく改良さ

れた硬化性組成物を得ることにある。

本発明者らは、長期にわたる耐候性の改善につき銳意検討を重ねた結果、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) 、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) 、及びアクリル成分を有する可塑剤 (c) を含有する

5 組成物により本目的の目的が達せられることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は次の発明に関する。

(1) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) 、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) 、及びアクリル成分を有する可塑剤 (c) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

10 (2) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) が、(メタ)アクリル系重合体である (1) 記載の硬化性組成物。

(3) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、およびポリブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種である、(1)～(2)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(4) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる重合体である (1)～(3) のいずれかに記載の硬化性組成物。

15 (5) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 500～50,000 である (1)～(4) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(6) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 1,000～30,000 である (5) 記載の硬化性組成物。

(7) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 12,000 以上である (1)～(4) のいずれかに記載の硬化性組成物。

20 (8) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 15,000 以上である (7) 記載の硬化性組成物。

(9) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 16,000 以上である (8) 記載の硬化性組成物。

(10) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリオキシプロピレン系重合体

である (3) ~ (9) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(11) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の主鎖骨格が実質的に直鎖状重合体である (10) 記載の硬化性組成物。

(12) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基が 1 個のケイ素原子からなりこのケイ素原子に 2 個の加水分解性基が結合している基である (1) ~ (11) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(13) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基がジメトキシメチルシリル基である (12) 記載の硬化性組成物。

(14) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) の数平均分子量が 5,000 以上 30,000 以下である (1) ~ (13) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(15) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の重量組成比が 25/75 ~ 45/55 である (1) ~ (14) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(16) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 500 ~ 15,000 である (1) ~ (15) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(17) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 1,000 ~ 8,000 である (16) 記載の硬化性組成物。

(18) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 5 ~ 150 重量部である (1) ~ (17) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(19) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 10 ~ 120 重量部である (18) 記載の硬化性組成物。

(20) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 20 ~ 100 重量部である (19) 記載

の硬化性組成物。

(21) アクリル成分を有する可塑剤 (c) に加えさらに他の可塑剤を併用する  
(1) ~ (20) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(22) アクリル成分を有する可塑剤 (c) と他の可塑剤の重量比が 70/30  
5 以上である (21) に記載の硬化性組成物。

(23) サイジングボードの目地用シーラントとして使用される (1) ~ (22)  
のいずれかに記載の硬化性組成物。

(24) サイジングボードが窯業系サイジングボードである (23) に記載の硬  
化性組成物。

10 (25) 直径が 0.1 mm 以上の鱗状または粒状の物質がさらに配合されている  
(1) ~ (24) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(26) バルーンがさらに配合されている (1) ~ (24) のいずれかに記載の  
硬  
化性組成物。

(27) バルーンの粒径が 0.1 mm 以上である (26) に記載の硬化性組成物。

15

#### 発明の詳細な開示

本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) 、反  
応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) 、及びアクリル成分  
を有する可塑剤 (c) を含有してなるものである。以下に本発明の硬化性組成物  
20 について詳述する。

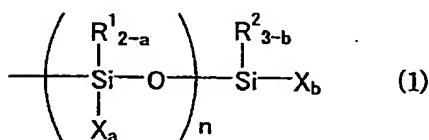
本発明の反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と、反応性ケイ素基を  
有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) とをブレンドする方法は、特開昭 5  
9-122541号、同 63-112642号、特開平 6-172631号、特  
開昭 60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限  
25 定されるものではない。

本発明のビニル系重合体 (a) に用いられる单量体としては、例えば、アクリ  
ル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、ア  
クリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタク  
リル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル等のア

クリル酸エステルやメタクリル酸エステル類（以下、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルを（メタ）アクリル酸エステル類ともいう）；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ化合物；その他アクリロニトリル、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等があげられる。特に、硬化物がゴム弹性を要し、さらに耐候性を要求される場合は、（メタ）アクリル酸エステル類、特に（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、を含むことが望ましく、50重量%以上用いるのが良い。また、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）との相溶性の観点から、炭素数10以上のアルコールに由来するアクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体（以下、アクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体を（メタ）アクリル酸エステル単量体ともいう）を用いることが好ましいが、必ずしも炭素数10以上のアルコールに由来する（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いなくてもよく、炭素数10以上のアルコールに由来する（メタ）アクリル酸エステル単量体を含有しないアクリル酸ブチルやアクリル酸ブチルとアクリル酸エチルの併用系などの（メタ）アクリル酸エステル単量体も用いることができる。

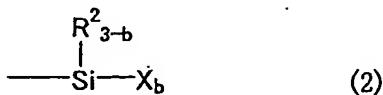
該ビニル系重合体（a）は、数平均分子量で500～100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。さらに5,000～30,000のものが硬化物の伸び物性が改善されかつ耐候性、作業性が良好であることからより好ましい。ビニル系重合体（a）の数平均分子量はGPCによるポリスチレン換算分子量として測定することができる。

該ビニル系重合体（a）が有する反応性ケイ素基は、一般式（1）：



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、いずれも炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基、 $X$ は水酸基または異種もしくは同種の加水分解性基、 $a$ は0、1または2の整数、 $b$ は0、1、2または3の整数で $(a$ の和 $) + b \geq 1$ を満足するものとする。 $n$ は0～19の整数)で表される。

5 経済性等の点から好ましい反応性ケイ素基は、一般式(2)：



(式中、 $R^2$ 、 $X$ は前記に同じ、 $b$ は1、2、または3の整数)

10 で表される基である。

該ビニル系重合体(a)中の反応性ケイ素基の個数は充分な硬化性を得る点から平均1個以上、さらには1.1個以上、とくには1.5個以上が好ましい。

式(1)における加水分解性基の具体例としては、例えばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、15 アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等があげられる。これらのうちでも加水分解性の緩やかさの点からメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

また式(1)における $R^1$ および $R^2$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等があげられる。さらに $R^1$ および20  $R^2$ は $R^3_3 SiO-$ ( $R^3$ は前記 $R^1$ に同じ)で示されるトリオルガノシロキシ基であってもよい。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジ25 エトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基等が挙げられる。

ケイ素原子、特に同一のケイ素原子、に結合している加水分解性基の数が多くなるほど、反応性ケイ素基の反応性が大きくなり、本発明の組成物の硬化速度が大きくなる傾向にある。但し、硬化物の破断伸びは低下することがある。例えばトリメトキシシリル基はジメトキシメチルシリル基より反応性が大きく、トリメ

トキシシリル基を有する重合体はジメトキシメチルシリル基を有する重合体より反応性が大きく硬化速度が大きくなるが硬化物の破断伸びは小さくなる傾向にある。トリメトキシシリル基を有するビニル重合体をビニル系重合体 (a) として用いたり、トリメトキシシリル基を有するビニル重合体とジメトキシメチルシリル基を有する重合体を併用することにより硬化速度が大きい硬化性組成物を得ることができる。また、同じ重合体に両方の基を導入することによっても硬化速度が大きい硬化性組成物を得ることができる。トリメトキシシリル基を有する重合体など、反応性が大きい重合体の使用量や同じ重合体中の両方の基の割合などは所望の硬化物の破断伸びや硬化速度が得られるように適宜定められる。ビニル系重合体にトリメトキシシリル基など反応性が大きい官能基を導入することは容易であるので好ましい。ビニル系重合体 (a) における反応性ケイ素基の導入法は特開昭 63-112642 号公報などに記載されている。

ビニル系重合体 (a) の骨格重合体は通常ラジカル開始剤を用いた一般的なラジカル重合法により製造されるが、特開 2000-178456 号公報に開示されているように、リビングラジカル重合法などにより得ることもできる。一般的なラジカル重合法では数平均分子量 10,000 以上において、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が通常 1.8 以上になり、リビングラジカル重合法では分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 1.8 未満のもの、さらには 1.7 以下や 1.6 以下のものが得られる。分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は GPC (ポリスチレン換算) を用いて測定することができる。

通常のラジカル重合法、典型的にはアゾ系あるいはパーオキシ系のラジカル開始剤を用いる重合法で得られる分子量分布が広いビニル系重合体を反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (b) とともに用いた硬化性組成物は反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (b) のみを用いた硬化性組成物より粘度が上昇し作業性が悪化するが、シーリング材に用いることができる粘度を有する硬化性組成物を得ることができる。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体のうち反応性ケイ素基を有する (メタ) アクリル系重合体が好ましいが、通常のラジカル重合法でこの重合体を得る場合、単量体として炭素数 10 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエスチル単量体、炭素数 1~8 の

アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体および反応性ケイ素基を有するアクリル系および／またはメタクリル系単量体を用い、これらのランダム共重合体を得るのが好ましい。また、単量体として炭素数10以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体を用いずに、炭素数1～8のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体と反応性ケイ素基を有するアクリル系および／またはメタクリル系単量体を用い、これらのランダム共重合体を得るのが好ましい。これらの共重合体はもちろん他の単量体単位を含んでいてもよい。さらに反応性ケイ素基を有するランダム共重合体としてアクリル系および／またはメタクリル系単量体にかえて水酸基などの官能基を有するアクリル系および／またはメタクリル系単量体を用い、同様の重合法でランダム共重合体を製造し、その官能基を利用して反応性ケイ素基を導入したアクリル系および／またはメタクリル系ランダム共重合体を用いることもできる。

ポリオキシアルキレン系重合体（b）としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等が例示される。

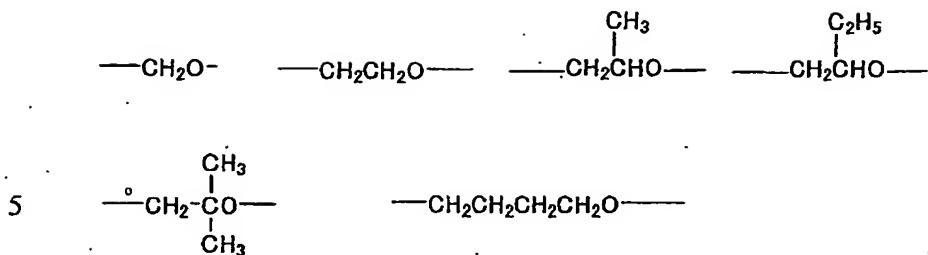
本質的に一般式（3）：



20

（式中、 $\text{R}^4$ は2価の有機基であり、炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。）で示される繰り返し単位を有するポリオキシアルキレン系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

25 一般式（3）における $\text{R}^4$ は、炭素数1～14の、さらには2～4の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式（3）で示される繰り返し単位の具体例としては、



等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラントや接着剤等に使用される場合には、プロピレンオキシド系重合体、

10 特にプロピレンオキシド単位を80重量%以上、好ましくは90重量%以上、を含有するプロピレンオキシドを主成分とする重合体が非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

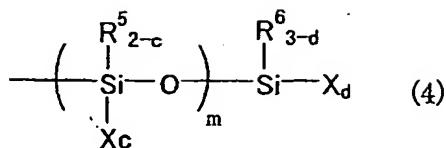
ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号に示される有機

15 アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物—ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号に示される複合金属シアン化物錯

20 体触媒による重合法、たとえば特開平11-60723号に示されるfosfazエンを用いた重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。

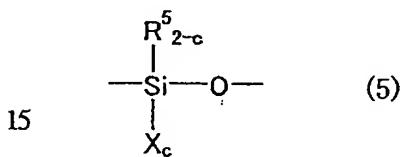
数平均分子量10,000以上のポリオキシプロピレンなどのポリオキシアルキレンは製造コストなどの理由から複合金属シアン化物錯体触媒により製造されるのが好ましい。

25 反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)成分中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し硬化触媒によって触媒される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。代表例としては、一般式(4)：



5 (式中、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $\text{R}^7_3\text{SiO}-$  ( $\text{R}^7$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の $\text{R}^7$ は同一であってもよく、異なっていてもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^5$ または $\text{R}^6$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

10  $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。cは0、1または2を、dは0、1、2または3を、それぞれ示す。またm個の一般式(5)：



で表される基におけるcは同一である必要はない。mは0～19の整数を示す。但し、(cの和) + d  $\geq 1$ を満足するものとする。) で表わされる基があげられる。

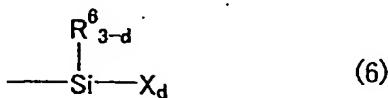
20 上記Xで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、(cの和) + dは1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異

なついていてもよい。

前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であつてもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20個程度あってもよい。

5 なお、一般式(6)：



(式中、 $R^6$ 、 $X$ は前記と同じ、 $d$ は1、2または3の整数)で表わされる反応  
10 性ケイ素基が、入手が容易である点から好ましい。

また上記一般式(4)、(5)、(6)における $R^5$ および $R^6$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 $R^7$ がメチル基、フェニル基等である $R^7$ 、 $SiO$ で示されるトリオルガノシロキ  
15 シ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

トリメトキシシリル基など反応性が大きい反応性ケイ素基をポリオキシアルキ  
20 レン系重合体に導入し組成物の硬化速度を大きくすることができる。詳細についてはすでに説明したとおりである。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

(イ) 分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して  
25 反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

(ロ) (イ) 法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカ

ブト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

(ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。以上 の方法のなかで、反応性ケイ素基を有する化合物  
5 を有機重合体の末端において反応させる方法が好ましい。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) は直鎖状、または分岐を有してもよい。分子量が同じであれば直鎖状の重合体を用いると分岐を有する重合体に比較し硬化物の破断伸びが大きいものになるが、硬化前の組成物の粘度が大きくなり取り扱いにくくなる傾向にある。反応性ケイ素基を有するポ  
10 リオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量は下限が 500 であることが好ましく、1,000 であることがより好ましく、12,000 であることがさらに好ましい。上限は 50,000 であることが好ましく、30,000 であるがより好ましく、25,000 であることがさらに好ましい。数平均分子量が 5  
15 00 未満では得られる反応性ケイ素基含有ポリアルキレン系重合体の硬化物が脆くなり、50,000 を越えると官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、また、重合体の粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が 1,000 から 30,000 であることが、得られる反  
応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の粘度の点から特に好ましい。

近年住宅等建築物の性能保証期間の長期化に伴い、シーリング材にも性能の経  
20 時劣化がないことが求められているが、本発明の組成物は耐候性に優れたシーリング材などに好適に用いることができる。建築用シーリング材を含め、シーリング材には一般に高い破断伸びが求められる。特に、経時的に大きい収縮がおきる窯業系サイジングボード用のシーリング材には高い破断伸びが求められる。

たとえば、日本窯業外装材協会が制定した窯業系サイディング用シーリング材  
25 試験法によれば 250 % 以上の破断伸びが求められる。しかし、経時劣化などを見込みこの倍の値、すなわち 500 % 以上、好ましくは 600 % 以上の破断伸びが望ましい。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) を含有する組成物の硬化物は優れた耐候性を有するものの、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) を含有

しない組成物に比較し硬化物の破断伸びが劣ることが判明した。硬化物の破断伸びが劣る反応性ケイ素基を有するビニル系重合体を用いると十分な破断伸びを得るために可塑剤を大量に使用しなければならないなど配合組成が制限されるという不都合がある。

5 本発明者らは反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) を含有する硬化性組成物の硬化物の破断伸びを改善するには反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量を 16,000 以上にすることが最も有効であることを見出した。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) の分子量を増加させる  
10 10 よりも反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の分子量を増加させる方が、硬化物の破断伸びの改善に効率的である。一般に反応性ケイ素基の種類、重合体 1 分子あたりの量が同じであれば重合体の分子量を増加させれば反応性ケイ素基の密度が減少するので反応性ケイ素基の反応速度が低下し硬化性組成物の硬化速度が低下することが予測される。しかしながら本発明の組成物  
15 において、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量を 16,000 以上にしても硬化速度の低下はほとんどない。

さらに、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の分子量を大きくすると架橋点が減少するため耐候性が低下する傾向にあるが本発明の組成物ではサンシャインウェザオメーターの評価で少なくとも 2000 時間の照射後において、耐候性の低下における差はほとんど認められないという利点も有している。破断伸びの点から反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量は 17,000 以上、さらには 18,000 以上、特には 19,000 以上が好ましい。分子量の上限は 25,000、さらには 23,000、特には 22,000 が組成物の粘度の点から好ましい。  
25 硬化物の破断伸びを改善するため、ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量を 16,000 以上にする場合、十分な破断伸びを得るためにポリオキシアルキレン系重合体は実質的に分岐を有しない直鎖状の重合体であることが好ましい。

さらに、ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基は、ジメトキ

シメチルシリル基のような、1個のケイ素原子に2個の加水分解性基が結合した基であることが好ましい。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）の数平均分子量とは次の通りである。

5 J I S K 1 5 5 7 の水酸基価の測定方法と、J I S K 0 0 7 0 のよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、ポリエーテルオリゴマーの構造を考慮して求めた数平均分子量（末端基分子量）と定義している。また、数平均分子量の相対測定法として一般的なG P C測定により求めたポリスチレン換算分子量と上記末端基分子量の検量線を作成し、G P C分子量を末端基分子量に換算して求めることも可能である。不飽和基含有ポリオキシアルキレンなど反応性ケイ素基導入前の重合体分子量と反応性ケイ素基が導入された重合体の分子量を比較すると、通常反応性ケイ素基が導入された重合体の分子量が少し大きくなる傾向にあるが、大きい差はない。

15 本発明で用いられるポリオキシアルキレン系重合体（b）の反応性ケイ素基は重合体1分子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して1個未満になると、硬化性が不充分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

20 本発明で用いられるポリオキシアルキレン系重合体（b）の反応性ケイ素基はポリエーテル分子鎖の内部に側鎖として存在してもよく、末端に存在してもよいが、反応性ケイ素基が側鎖として存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれる有効網目鎖量が小さくなるため、高弾性率で低破断伸びを示すゴム状硬化物が得られやすくなる。一方、反応性ケイ素基が分子鎖の末端近傍に存在すると最終的に形成される硬化物に含まれる有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高破断伸びで低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。特に、反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると最終的に形成される硬化物に含まれる有効網目鎖量が最も多くなるため、引張り物性として大きい破断伸びと柔軟性に富むゴム弾性を有することが望ましい建築物のシーラント用途等には好ましい。

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）の具体例として

は、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-1565  
 99号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、  
 同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557号、  
 米国特許4345053号、米国特許4366307号、米国特許496084  
 5号等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同6  
 1-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公  
 報に提案されている数平均分子量6,000以上、 $M_w/M_n$ が1.6以下の高  
 分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体にヒドロシリル化等に  
 よりジメトキシメチルシリル基等の反応性ケイ素基を導入した重合体や特開平3  
 10-72527号に開示された高分子量で分子量分布が狭い重合体が例示できるが、  
 特にこれらに限定されるものではない。

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)は、得られる組成物の粘度上昇  
 に対する寄与が大きく作業性を低下させる傾向にあるが、 $M_w/M_n$ が1.6以  
 下、好ましくは1.5以下、の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系  
 15重合体(b)を用いることによって、得られる組成物の粘度の上昇を抑え作業性  
 を向上させることができる。このような重合体は複合金属シアン化物錯体触媒を  
 用いて得られるポリオキシアルキレン系重合体から得ることができる。反応性ケ  
 イ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)としてこのような分子量分  
 布が狭い重合体を用いても数平均分子量が16,000以上の直鎖状の重合体を  
 20用い、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)として(メタ)アクリル系  
 ランダム共重合体などのリビングラジカル重合法でないラジカル重合法によって  
 得られる重合体を用いると、組成物の粘度が非常に大きくなることが予測され  
 るが、シーリング材組成物として使用できる100Pa·sあるいは80Pa·s  
 25程度の範囲内に収まる。従って、粘度を低下させるため溶剤や過剰の可塑剤を使  
 用するなど特別な配合処方を使用する必要がなく、また使用しても量を少なくす  
 ることができる。

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリ  
 オキシアルキレン系重合体(b)の組成比(a)/(b)(重量比)は下限が1  
 0/90であることが好ましく、25/75であることがより好ましく、30/

70であることが更に好ましい。上限は90/10であることが好ましく、45/55であることがより好ましい。10/90より小さくなり、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）の量が多くなると、变成シリコン系シーリング材の耐候性として、サンシャインウェザオメーターで2000時間経過後の劣化がないことを基準とした場合、耐候性が不充分な場合がある。一方、90/10を超えて、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体（a）の量が多くなると耐候性は改善されるが組成物の粘度が高くなり組成物の取り扱い作業性が悪くなることがある。

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体（a）として、反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステル系重合体および/またはメタクリル酸アルキルエステル系重合体を用い、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）として反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体を用いた場合、（a）/（b）は25/75～45/55の範囲が好ましい。特に、数平均分子量10,000以上、さらには16,000以上、特には18,000以上であって、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.5以下の反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体を用いる場合、（a）/（b）は25/75～45/55の範囲が好ましい。（a）/（b）が25/75～45/55の範囲であると十分な耐候性と作業性が両立しうる。さらに好ましくは30/70～45/55の範囲である。

本発明で用いるアクリル成分を有する可塑剤（c）は、アクリル酸エステルやアクリルアミドなどのアクリル系单量体の重合体である。アクリル酸エステルの共重合体を含めた重合体、アクリル酸エステルと他の单量体との共重合体が好ましい。アクリル酸エステルの具体例としては本発明の（a）成分の製造に用いるアクリル酸エステルを例示できる。アクリル酸アルキルエステルが好ましく、特にアクリル酸ブチルやアクリル酸エチルなどの炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましい。この可塑剤の添加により、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張強度、破断伸びなどの機械特性が調整できるとともに、アクリル成分を分子中に含まない可塑剤を使用した場合に比較して、良好な耐候性を長期にわたり維持できる。

また、アクリル成分を有する可塑剤 (c) 、特に後記する S G O プロセスによるアクリル系ポリマー、を用いるとアクリル成分を有する可塑剤以外の可塑剤を使用した場合に比較し、硬化物の破断伸びが大きくなるという効果がある。従って、前記したようにポリオキシアルキレン重合体 (b) として数平均分子量が 16, 500 以上の重合体を用い、特にサイジングボード用シーリング材に必要な硬化物の破断伸びが大きいシーリング材を製造する際には、アクリル成分を有する可塑剤 (c) はきわめて好適な可塑剤となる。

上記アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量は、500~15,000 が好ましく、さらに好ましくは 800~10,000 であり、より好ましくは 1,000~8,000 である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、耐候性も改善できない傾向にある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる傾向にある。アクリル成分を有する可塑剤 (c) は可塑剤として作用するので、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) や反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) いずれかあるいは双方より粘度が小さいのが通常である。特に、アクリル成分を有する可塑剤 (c) は反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) より粘度が小さいことが望ましい。数平均分子量に関し、アクリル成分を有する可塑剤 (c) は反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) や反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) いずれかあるいは双方より、数平均分子量として 1,000 以上、さらには 2,000 以上、特には 3,000 以上、小さいことが望ましい。アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量は G P C によるポリスチレン換算分子量として測定できる。また、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は G P C (ポリスチレン換算) を用いて測定することができる。

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の具体例としては、特開平 2000-178456 号等に提案されているリビングラジカル重合により製造した分子量分布が 1.8 以下の (メタ) アクリル系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。また、「工業材料」1998年8月号 P. 110 に記載の東亜合成 (株) やジョンソンポリマー (株) により製造されている S G O プロセス

によるポリマーも使用できる。SGOポリマーはアクリル酸エステル系单量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得ることができる。通常常温で液状で官能基を有しないものを用いる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また必要によっては物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤と併用してもよい。

これらのアクリル成分を有する可塑剤は反応性ケイ素基を有しないアクリル系重合体であってもよいし、反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体であってもよい。水酸基を含有するSGOプロセスによるポリマーの水酸基を利用し、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)における反応性ケイ素基の導入方法と同様の方法で反応性ケイ素基を導入できる。反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体は反応性可塑剤として作用し、硬化物において可塑剤のブリードがなくなるなどの効果がある。反応性ケイ素基が平均して1分子中に1個を超えて存在すると硬化物の引張特性への影響が大きくなる。分子中に平均して1個以下の反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体などのアクリル成分を有する可塑剤(c)が反応性可塑剤としては好ましい。

アクリル成分を有する可塑剤(c)の使用量は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)との合計100重量部に対して下限は5重量部が好ましく、10重量部がより好ましく、20重量部がさらに好ましい。上限は150重量部が好ましく、120重量部がより好ましく、100重量部がさらに好ましい。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しにくくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する傾向にある。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

本発明の組成物を硬化させるにあたっては、硬化触媒を使用してもしなくてもよい。硬化触媒を使用する場合には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのチタン化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジエチルヘキサノレート、ジブチルスズジメチルマレート

ト、ジブチルスズジエチルマレエート、ジブチルスズジブチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジトリデシルマレエート、ジブチルスズジベンジルマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジエチルマレエート、ジオクチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジメトキサイド、ジブチルスズジノニルフェノキサイド、ジブテニルスズオキサイド、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズジエチルアセトアセトナート、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価のスズ化合物；オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価のスズ化合物；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナートなどのジルコニウム化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシリルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウニデンセン-7 (DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

これらの硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の合計量100重量部に対して、0.1~20重量部程度が好ましく、1~10重量部程度が

更に好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が充分に進行しにくくなるので、好ましくない。一方、硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

5 本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式  $R_aSi(OR)_{4-a}$

(式中、Rはそれぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。)で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中のRが、炭素数6～20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。このケイ素化合物の配合量は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の合計量100重量部に対して0.01～20重量部程度が好ましく、0.1～10重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

本発明の組成物には、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$

-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(カルボキシメチル)アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の合計量100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。特に、0.5~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネット類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

本発明の組成物は、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスミクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機ミクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)との合計100重量部に対し、1～100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性

ケイ素基を有するビニル系重合体（a）と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）との合計100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

組成物の作業性（キレなど）向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。

10 作業性（キレなど）向上には、バルーンの粒径は0.1mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、5～300μmが好ましい。

本発明の組成物は硬化物の耐候性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地に好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物が直径が0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐候性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号公報に記載されているように次の通りである。

直径は0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のものも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の1/10～1/5程度の薄さ（0.01～1.00mm程度）とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシ

ーリング主材内に混合される。

鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物100重量部に対して、1～200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

5 鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。

好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

また、同様の目的でバルーン（好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの）10を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-251618号公報に記載されているように次の通りである。

バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの材料としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、15尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。

また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料20のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えがない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が0.1mm以上であることが好ましい。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のものも使用可能である。0.1mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場

合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易にさだめることができる。通常、粒径が0.1mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25v o 1%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5v o 1%未満であるとざらつき感がなく、また25v o 1%を超えると、シーリング材の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22v o 1%である。

バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35℃以上の第1級および/または第2級アミンを添加することができる。

バルーンの具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などの各公報に記載されている。

本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含むと硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm～1mm、さらには0.2～0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5～100重量%、さらには20～50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

本発明の組成物は、アクリル成分を有する可塑剤の他に適宜他の可塑剤成分を添加することができる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸

エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクロジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；ポリエステル系可塑剤類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。アクリル成分を有する可塑剤(c)は一般に高価な場合が多く、他の可塑剤を併用するとコストダウンになることが多い。本発明の組成物にアクリル成分を有する可塑剤以外の可塑剤を併用する場合、アクリル成分を有する可塑剤とアクリル成分を有する可塑剤以外の可塑剤との重量比が70/30以上の場合、70/30未満の場合に比較して特異的に耐候性が優れたものになる。アクリル成分を有する可塑剤(c)以外の可塑剤としては、相溶性の点からフタル酸エステル類やポリエーテル類が好ましい。本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を

有するアルコキシシラン類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したたりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

5 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で  
10 用いてもよく、2種以上併用してもよい。

本発明の組成物には、エポキシ樹脂を添加し、弹性接着剤などとして用いることもできる。エポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジル- $\alpha$ -トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有するビニル系重合体（a）と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）の合計量の使用割合は、

重量比で ((a) + (b)) / エポキシ樹脂 = 100 / 1 ~ 1 / 100 の範囲である。 ((a) + (b)) / エポキシ樹脂の割合が 1 / 100 未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靭性の改良効果がえられがたくなり、 ((a) + (b)) / エポキシ樹脂の割合が 100 / 1 をこえると、オキシアルキレン系重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靭性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂 100 重量部に対して (a) 成分 + (b) 成分を 1 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 100 重量部使用するのがよい。一方、 (a) 成分 + (b) 成分の硬化物の強度を改善する場合には、 (a) 成分 + (b) 成分 100 重量部に対してエポキシ樹脂を 1 ~ 200 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 100 重量部使用するのがよい。

本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンpentアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも 2 種以上併用してもよい。

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂 100 重量部に対し、0.1 ~ 300 重量部の範囲である。

エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン； $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用される。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の $\beta$ -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテ

ル；グリシジルエステルなどと反応させててもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1～100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

5 本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、分子内に1個のシラノール基を有する化合物などのモジュラス調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、多官能アクリル系樹脂などの光硬化性樹脂、桐油、アマニ油などの乾性油などの酸素硬化性化合物、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。

20 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなど

の低級アルコール；n-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、  
5 さらに貯蔵安定性は向上する。

本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

本発明の硬化性組成物は弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。特に耐候性や作業性を要求される  
10 サイジングボードの目地用シーラントとして有用である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。接着剤として通常の接着剤の他、コンタクト接着剤としても使用できる。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても  
15 有用である。

特に、ランダム共重合体であって反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル重合体、数平均分子量が16,000~25,000であり、分子鎖が実質的に直鎖状である反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体と、上記反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル重合体成分よりも分子量が小さいアクリル酸アルキルエステル重合体である可塑剤を含有する硬化性組成物は窯業系サイジングボード用のシーリング材としてきわめて好適である。すなわち、この組成物の硬化物は窯業系サイジングボード用のシーリング材として耐候性はきわめてすぐれており、さらに従来使用されていた可塑剤を用いた場合に比較し硬化物は大きい破断伸びを有している。そして、この硬化性組成物は反応性ケイ素基を有するビニル系重合体として粘度が大きいランダム共重合（メタ）アクリル系重合体を用い、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体として同じく粘度が大きい分子量16,000以上の高分子量で直鎖状のポリオキシプロピレン系重合体を用いているにもかかわらず、シ一

リング材として使用可能な粘度範囲にあり、硬化速度も分子量が小さいポリオキシプロピレン系重合体を用いた場合に比較し大差がない。この組成物における反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体のさらに好ましい数平均分子量範囲は下限が 17,000、さらには 18,000、特に 19,000 で  
5 あり、上限は 23,000、特に 22,000 である。最も好ましい範囲は 19,000~22,000 であるが、他の下限と上限の組合せも好ましい。

また、この組成物においては分子量が小さいアクリル酸アルキルエステル重合体である可塑剤としてアクリル酸エステル系单量体を高温、高压で連続塊状重合によって得た、いわゆる SGO プロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

10

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明をより一層明らかにするために、以下に具体的な実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

15 (合成例 1)

105°C に加熱した下記单量体混合物のトルエン溶液に、重合開始剤として 2,2' - アゾビス (2-メチルブチロニトリル) を溶かした溶液を 5 時間かけて滴下し、その後 1 時間「後重合」を行なってビニル系共重合体を得た。

メチルメタクリレート・14.5 重量部、ブチルアクリレート・68.5 重量部、ステアリルメタクリレート・15 重量部、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン・2 重量部、2,2' - アゾビス (2-メチルブチロニトリル)・0.5 重量部。

#### (合成例 2)

25 搅拌機付耐圧ガラス製反応容器に、末端がアリル基である数平均分子量 9,400 の直鎖状ポリプロピレンオキシド 500 g、ヘキサン 10 g を加えて 90°C で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金ビニル触媒  $40 \mu\text{l}$  (白金換算で 5 重量% のイソプロパノール溶液) を加え、搅拌しながら DMS (ジメトキシメチルシラン) 9:8 g をゆっくりと滴下した。

その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと合成例1で得られた共重合体を固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー(A)を得た。

5

(合成例3)

搅拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量17,000の分岐状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒40μl（白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液）を加え、搅拌しながらDMS（ジメトキシメチルシラン）5.8gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと合成例1で得られた共重合体を固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー(B)を得た。

(合成例4)

搅拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量20,000の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20μl（白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液）を加え、搅拌しながらDMS（ジメトキシメチルシラン）4.6gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと合成例1で得られた共重合体を固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー(C)を得た。

ブレンド比を75/25にした時のポリマー粘度は49.8Pa·sであり、70/30でブレンドすると60.7Pa·s、65/35でブレンドすると86.2Pa·sであった（BM型粘度計、ローターNo.4使用、23℃）。

## (合成例 5)

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に末端がアリル基である数平均分子量 8, 000 の直鎖状ポリプロピレンオキシド 500 g、ヘキサン 10 g を加えて 90 °C で 5 共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金ビニル触媒  $40 \mu\text{l}$  (白金換算で 5 重量% のイソプロパノール溶液) を加え、攪拌しながら DMS (ジメトキシメチルシラン) 7.6 g をゆっくりと滴下した。その混合溶液を 90 °C で 2 時間反応させた後、未反応の DMS を減圧下留去してシリル化ポリマー (D) を得た。

10

## (合成例 6)

## &lt;アクリル系可塑剤の合成&gt;

還流管および攪拌機付きの 2 L のセパラブルフラスコに、CuBr (22.4 g、0.156 mol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (112 mL) を加え、オイルバス中 70 °C で 30 分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (0.20 kg)、2-ブロモプロピオン酸メチル (86.9 g、0.520 mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.19 mL、0.18 g、1.04 mmol) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。70 °C で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル (0.80 kg) を 150 分かけ 20 て連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン (1.81 mL、1.71 g、9.88 mmol) を追加した。引き続き 70 °C で 230 分加熱攪拌した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することにより重合体 (PBA) を得た。重合体の数平均分子量は 2,600、分子量分布は 1.18 であった。

25

## (実施例 1)

## &lt;主剤&gt;

合成例 2 で得られたポリマー (A) 100 重量部に対して、合成例 6 で得られたアクリル系可塑剤 96 重量部、膠質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム工業 (株

) 製、商品名：カルファイン 200M) 160 重量部、重質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム工業 (株) 製、商品名：スーパーS) 50 重量部、垂れ防止剤 (楠本化成 (株) 製、商品名：ディスパロン 305) 3 重量部、表面改質剤 (東亜合成 (株) 製、商品名：アロニックスM 309) 3 重量部、ヒンダードアミン系光  
 5 安定剤 (三共 (株) 製、商品名：サノールLS 770) 1 重量部、およびベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、商品名：チヌビン 327) 1 重量部を添加し混練した後、3本ロールに3回通して主剤 414 重量部を得た。

## 10 &lt;硬化剤&gt;

重質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム工業 (株) 製、商品名：スーパーS) 2  
 1 重量部、カオリン (土屋カオリン (株) 製、商品名：ASP 170) 2 重量部、  
 数平均分子量 3000 のポリプロピレングリコール (武田薬品 (株) 製、商品名  
 : アクトコールP-23) 16 重量部を混合して事前に乾燥させた後、ビニルト  
 15 リメトキシシラン 0.18 重量部、アミノシラン化合物 (日本ユニカ (株) 製、  
 商品名 : A-1120) 1 重量部、オクチル酸錫 3 重量部、ラウリルアミン 0.  
 75 重量部、4価錫 (三共有機 (株) 製、商品名 : No. 918) 1 重量部を混  
 合して充分混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通し、50°C で約 5 分  
 間減圧脱水を行って硬化剤 44.93 重量部を得た。この硬化剤を防湿性の容器  
 20 に密閉した。

上記の主剤と硬化剤を混練して厚さ 250 μm のシート状硬化サンプルを作製した。

## (実施例 2)

25 主剤中のポリマー (A) の代りに、合成例 3 で得られたポリマー (B) 100  
 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施  
 例 1 に記載の硬化剤を混練して厚さ 250 μm のシート状硬化サンプルを作製し  
 た。

## (実施例3)

主剤中のポリマー(A)の代りに、合成例4で得られたポリマー(C)100重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250μmのシート状硬化サンプルを作製した。

## (実施例4)

合成例4で得られたポリマー(C)100重量部と、アクリル成分を有する可塑剤として東亞合成(株)のUP-1020(粘度400mPa·s/25℃、10重量平均分子量1,500、ガラス転移温度-66℃/DSCの低分子量アクリル系ポリマーである)を55重量部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名:CCR)120重量部、酸化チタン(石原産業(株)製、商品名R820)20重量部、垂れ防止剤(楠本化成(株)製、商品名:ディスペロン6500)2重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:チヌビン327)1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤(三共(株)製、商品名:サノールLS770)1重量部、カーボンブラック(旭カーボン(株)製、商品名:#55)0.45重量部を計量、混合して充分混練り後、小型3本ペイントロールに3回通した。この後、ビニルトリメチシラン2重量部、アミノシラン化合物(日本ユニカ(株)製、商品名:AIN-1120)3重量部、4価錫(日東化成(株)製、商品名:U-220)2重量部を添加し、よく混合して硬化性組成物を作製した。この組成物を250μmのシート状として硬化サンプルを作製した。

## (比較例1)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート(以下DIDP:協和発酵(株)製、商品名:DIDP)96重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250μmのシート状硬化サンプルを作製した。

## (比較例 2)

15 主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量3,000のポリプロピレ  
ングリコール（以下PPG3000：武田薬品（株）製、商品名：クトコール  
P-23）96重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。こ  
の主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250μmのシート状硬化サ  
ンプルを作製した。

## (比較例 3)

10 主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート（協和発酵（株  
）製、商品名：DIDP）96重量部を使用した以外は実施例2と同様の方法で  
主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250μmの  
シート状硬化サンプルを作製した。

## (比較例 4)

15 主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量3,000のポリプロピレ  
ングリコール（武田薬品（株）製、商品名：クトコールP-23）96重量部  
を使用した以外は実施例2と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に  
記載の硬化剤を混練して厚さ250μmのシート状硬化サンプルを作製した。

## 20 (比較例 5)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート（協和発酵（株  
）製、商品名：DIDP）96重量部を使用した以外は実施例3と同様の方法で  
主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250μmの  
シート状硬化サンプルを作製した。

25

## (比較例 6)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量3,000のポリプロピレ  
ングリコール（武田薬品（株）製、商品名：クトコールP-23）96重量部  
を使用した以外は実施例3と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に

記載の硬化剤を混練して厚さ 250  $\mu\text{m}$  のシート状硬化サンプルを作製した。

(比較例 7)

主剤中のポリマー (A) の代りに、ポリマー (D) 100 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例 1 に記載の硬化剤を混練して厚さ 250  $\mu\text{m}$  のシート状硬化サンプルを作製した。

(比較例 8)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート (協和発酵 (株) 製、商品名 : D I D P) 96 重量部を使用した以外は比較例 7 と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例 1 に記載の硬化剤を混練して厚さ 250  $\mu\text{m}$  のシート状硬化サンプルを作製した。

(比較例 9)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量 3,000 のポリプロピレングリコール (武田薬品 (株) 製、商品名 : アクトコール P-23) 96 重量部を使用した以外は比較例 7 と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例 1 に記載の硬化剤を混練して厚さ 2.50  $\mu\text{m}$  のシート状硬化サンプルを作製した。

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 9 の各耐候性試験用サンプルを用いてサンシャインウェザオメーターによる促進耐候性試験を行ない、時間経過に伴う劣化具合を評価した。結果を表 1 に示す。

表1

サンプル	キャリア	可塑剤	0hr	50hr	180hr	280hr	340hr	400hr	460hr	520hr	580hr
実施例1	A	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	B	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	C	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	C	UP-1020	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	A	DIDP	○	○	○	○	○	△	△	△	△
比較例2	A	PPG3000	○	○	○	○	○	△	△	×	×
比較例3	B	DIDP	○	○	○	○	△	×	×	×	×
比較例4	B	PPG3000	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例5	C	DIDP	○	○	○	○	○	△	△	△	×
比較例6	C	PPG3000	○	○	○	○	○	△	×	×	×
比較例7	D	PBA	○	○	○	△	×	×	×	×	×
比較例8	D	DIDP	○	○	△	×	×	×	×	×	×
比較例9	D	PPG3000	○	○	△	×	×	×	×	×	×

○: 変化無し、△:劣化開始(クラック発生)するが、あまりひどくない状態、×:ひどく劣化

サンプル	キャリア	可塑剤	640hr	700hr	760hr	1000hr	1300hr	1540hr	1600hr	1660hr	1720hr	2000hr
実施例1	A	PBA	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
実施例2	B	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例3	C	PBA	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
実施例4	C	UP-1020	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	A	DIDP	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×
比較例2	A	PPG3000	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例3	B	DIDP	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例4	B	PPG3000	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例5	C	DIDP	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例6	C	PPG3000	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例7	D	PBA	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例8	D	DIDP	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例9	D	PPG3000	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

○: 変化無し、△:劣化開始(クラック発生)するが、あまりひどくない状態、×:ひどく劣化

25 表1から明らかなように、実施例1～4の硬化物の耐候性は、比較例1～9の耐候性よりも著しく良好になっている。

(実施例5～9)

主剤中の可塑剤として、合成例6で得られたアクリル系可塑剤PBA、及びD

40

I D Pを合計量で96重量部とし、P B AとD I D Pを重量比で80/20、70/30、50/50、30/70、10/90の割合で混合使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 $\mu$ mのシート状硬化サンプルを作製した。実施例5~9の各耐候性

5 試験用サンプルを用いてサンシャインウェザオメーターによる促進耐候性試験を行ない、時間経過に伴う劣化具合を評価した。実施例1、比較例1の結果とともに結果を表2に示す。

10

15

20

25

表 2

5  
10  
15  
20  
25

サンプル	可塑剤 PBA/DOP wt%	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600	660	720	780	840	900	960	1020	1080	1140	1200	1260	1320	1380	1440	1500	1560	1620	1680	1740	
実施例1	100/0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例5	80/20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例6	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例7	50/50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例8	30/70	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例9	10/90	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
比較例1	0/100	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：変化無し、△：劣化開始（クラック発生）するが、あまりひどくない状態、×：ひどく劣化

表2から明らかなように全可塑剤中のアクリル系可塑剤の含量が70重量%以上になると耐候性が非常に改善されることがわかる。

(実施例10)

5 合成例4で得られたポリマー100重量部に対して、アクリル成分を有する可塑剤（東亜合成（株）製、商品名：UP-1020）55重量部、炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：CCR）120重量部、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：R-820）20重量部、チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名：D-6500）2重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チ10 バ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌビン327）1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共（株）製、商品名：サノールLS770）1重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型3本ペイントロールに3回通した。この後、ビニルトリメトキシシラン2重量部、アミノシラン化合物（日本ユニカ（株）製、商品名：A-1120）3重量部、硬化促進剤（日東化成（株）製、商品名：U-220）2重量部を加えて混練し、JIS A 5758に規定された厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル（JIS A型）を作製した。

(実施例11)

20 実施例10中の合成例4で得られたポリマーの代りに、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）成分として、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる数平均分子量10,000の直鎖状ポリプロピレンオキシドを使用した以外は実施例10と同様の方法でポリマー（E）や硬化性組成物を得て、引張試験用ダンベル（JIS A型）を作製した。なおこの（b）25 成分の原料となる末端アリル基のポリプロピレンオキシドの分子量と、末端が反応性ケイ素基であるポリプロピレンオキシドの分子量は、ほぼ同程度であった。

実施例10および実施例11の各引張試験用ダンベルを用いてオートグラフ（島津製作所製、AG500C型）により引張試験を行ない、破断伸び（E<sub>b</sub>）を測定した。また各配合物の表面硬化時間と残留タックも測定した。結果を表3に

示す。

表3

		実施例10	実施例11
数平均分子量		20,000	10,000
表面硬化時間	分	48	42
残留タック	3日後	○～◎	○～◎
	7日後	○～◎	○～◎
タンペル 引張り物性	E b %	710	350

## 残留タックの評価

◎：タックほとんど無し、○：少しタックあり

10

表3から数平均分子量の増大と共に破断伸び物性が向上すること、及び硬化性についてはほぼ同等であることがわかる。

## (比較例10)

15 実施例10中のアクリル成分を有する可塑剤であるUP-1020のかわりにDIDP(ジイソデシルフタレート)を用いたほかは実施例10と同様に引張試験用ダンベル(JIS A型)を作製した。

## (比較例11)

20 実施例10中のアクリル成分を有する可塑剤であるUP-1020のかわりに数平均分子量3,000のPPGを用いたほかは実施例10と同様に引張試験用ダンベル(JIS A型)を作製した。

実施例10、比較例10、11の各引張試験用ダンベルを用いてオートグラフ(島津製作所製、AG500C型)により引張試験を行ない、引張特性を測定し  
25 た。結果を表4に示す。

表4

サンプル	ポリマー	可塑剤	M100 (MPa)	T <sub>b</sub> (MPa)	E <sub>b</sub> (%)
実施例10	C	UP-1020	0.32	1.91	710
比較例10	C	DIDP	0.32	1.77	640
比較例11	C	PPG	0.32	1.74	690

5

表4 から本発明の組成物の硬化物は従来の可塑剤を用いた同様の組成物の硬化物に比較し優れた破断伸び特性を有することがわかる。

アクリル成分を有する可塑剤の1種であるSGOポリマーとしてジョンソンポリマー(株)製のJDX-P1000が知られている。JDX-P1000は粘度1,000mPa·s/25°C、重量平均分子量3,000、ガラス転移温度-60°C/DSCの低分子量アクリル系ポリマーである。実施例1~11において可塑剤PBAやUP-1020にかえてJDX-P1000を用いることができる。

また水酸基を有するSGOポリマーであるジョンソンポリマー(株)製JDX-H2030(粘度3,000mPa·s/25°C、重量平均分子量2,000、ガラス転移温度-63°C/DSC、水酸基価120mg-KOH/g)とγ-イソシアネートプロピルジメトキシメチルシラン( $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) $(\text{OCH}_3)_2$ )を反応させ1分子当たり約1個の反応性ケイ素基を有するSGOポリマーを合成できる。実施例1~11において可塑剤PBAやUP-1020の一部あるいは全部にかえてこの反応性ケイ素基を有するSGOポリマーを可塑剤として用いることができる。

また、実施例1~3、5~9の組成物の主剤において融点35°C以上の第1級アミンであるステアリルアミン(ファーミン80、花王(株)製)を無溶剤ポリマー(A)、(B)あるいは(C)100重量部に対して3重量部およびセラミックバルーン(E-SPHERES SL350、平均粒子径250μm、太平洋セメント(株)製)を主剤全体に対し20容積%になるように添加できる。硬化物の表面は砂まき調になり光沢もないものになる。セラミックバルーンにかえて表面を炭酸カルシウムで処理したポリアクリロニトリルバルーン(商品名MF-L-80CA、平均粒径100μm、比重0.13、松本油脂製薬(株)製)

を用いると硬化物の表面はざらつきがあり光沢もないものになる。

また、実施例4、10～11の組成物においてセラミックバルーン（E-S P HERES SL350、平均粒子径250μm、太平洋セメント（株）製）や表面を炭酸カルシウムで処理したポリアクリロニトリルバルーン（商品名 MF 5 L-80CA、平均粒径100μm、比重0.13、松本油脂製薬（株）製）を組成物全体に対し20容積%になるように添加できる。硬化物の表面は砂まき調やざらつきのあるものとなる。

また、実施例4、10～11の組成物においてその100重量部に対し、鱗片状物質として、合成樹脂製の14メッシュ（約1.8mm以下）の円形状の薄片 10.（厚さ0.3mm程度）を20重量部程度配合できる。得られるシーリング材を目地に充填しへらで同一方向に数回こすりつけると鱗片状物質が浮き出た表面を得ることができる。

以上の実施例、比較例において、合成例1の重合体にかえて、特開2000-178456号公報製造例1に記載されているGPC測定による数平均分子量（15. ポリスチレン換算）15,000、分子量分布（Mw/Mn）1.4、1分子当たりの平均シリル基の個数が2.0であるアクリル酸ブチル系重合体を用いることができる。すなわち、合成例2～4において合成例1の共重合体にかえて、特開2000-178456号公報製造例1の重合体を用い、合成例2～4と同様に製造して得られる重合体をそれぞれポリマー（A2）、ポリマー（B2）、ポ 20. リマー（C2）とする。また実施例11において、ポリマー（E）の反応性ケイ素基を有するビニル系重合体成分（a）を、合成例1の重合体にかえて特開2000-178456号公報製造例1の重合体を用い得られたポリマーをポリマー（E2）とする。実施例1～11、比較例1～11においてポリマー（A）、ポリマー（B）、ポリマー（C）、ポリマー（E）にかえてそれぞれポリマー（A 25. 2）、ポリマー（B2）、ポリマー（C2）、ポリマー（E2）を用いることができる。さらに、実施例1～3、5～9においてポリマー（A）、ポリマー（B）、ポリマー（C）にかえてそれぞれポリマー（A2）、ポリマー（B2）、ポリマー（C2）を用いた組成物の主剤に融点35℃以上の第1級アミンであるステアリルアミン（ファーミン80、花王（株）製）をポリマー（A2）、（B2

) あるいは (C 2) 100重量部に対して3重量部およびセラミックバルーン (E-S P H E R E S S L 3 5 0、平均粒子径 2 5 0  $\mu$ m、太平洋セメント (株) 製) を主剤全体に対し 20 容量% になるように添加できる。硬化物の表面は砂まき調になり光沢もないものになる。セラミックバルーンにかえて表面を炭酸カルシウムで処理したポリアクリロニトリルバルーン (商品名 M F L - 8 0 C A、平均粒径 1 0 0  $\mu$ m、比重 0.13、松本油脂製薬 (株) 製) を用いると硬化物の表面はざらつきがあり光沢もないものになる。さらに、実施例 1 ~ 11 においてポリマー (A)、ポリマー (B)、ポリマー (C)、ポリマー (E) それぞれにかえてポリマー (A 2)、ポリマー (B 2)、ポリマー (C 2)、ポリマー (E 2) を用い、可塑剤 P B A や U P - 1 0 2 0 にかえて J D X - P 1 0 0 0 を用いることができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の硬化性組成物の硬化物は、非常に優れた耐候性を有している。

15

20

25

## 請求の範囲

1. 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) 、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) 、及びアクリル成分を有する可塑剤 (c) 5 を含有することを特徴とする硬化性組成物。
2. 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) が、 (メタ) アクリル系重合体である請求の範囲第 1 項記載の硬化性組成物。
- 10 3. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドーエチレンオキシド共重合体、およびポリブチレンオキシドから選ばれる少なくとも 1 種である、請求の範囲第 1 ~ 2 項のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 15 4. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる重合体である請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 20 5. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 500 ~ 50,000 である請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載の硬化性組成物。
6. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 1,000 ~ 30,000 である請求の範囲第 5 項記載の硬化性組成物。
- 25 7. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 12,000 以上である請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれかに記載の硬化性組成物。
8. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 15,000 以上である請求の範囲第 7 項記載の硬化性組成物。

9. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 16,000 以上である請求の範囲第 8 項記載の硬化性組成物。

5 10. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリオキシプロピレン系重合体である請求の範囲第 3 ~ 9 項のいずれかに記載の硬化性組成物。

11. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の主鎖骨格が実質的に直鎖状重合体である請求の範囲第 10 項記載の硬化性組成物。

10 12. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基が、1 個のケイ素原子からなりこのケイ素原子に 2 個の加水分解性基が結合している基である請求の範囲第 1 ~ 11 項のいずれかに記載の硬化性組成物。

15 13. ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基がジメトキシメチルシリル基である請求の範囲第 12 項記載の硬化性組成物。

14. 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) の数平均分子量が 5,000 以上 30,000 以下である請求の範囲第 1 ~ 13 項のいずれかに記載の硬化性組成物。

20 15. 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の重量組成比が 25/75 ~ 45/55 である請求の範囲第 1 ~ 14 項のいずれかに記載の硬化性組成物。

25 16. アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 500 ~ 15,000 である請求の範囲第 1 ~ 15 項のいずれかに記載の硬化性組成物。

17. アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 1,000 ~ 8,

000である請求の範囲第16項記載の硬化性組成物。

18. アクリル成分を有する可塑剤(c)の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)との合計100重量部に対して5～150重量部である請求の範囲第1～17項のいずれかに記載の硬化性組成物。

19. アクリル成分を有する可塑剤(c)の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)との合計100重量部に対して10～120重量部である請求の範囲第18項記載の硬化性組成物。

20. アクリル成分を有する可塑剤(c)の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)との合計100重量部に対して20～100重量部である請求の範囲第19項記載の硬化性組成物。

21. アクリル成分を有する可塑剤(c)に加えさらに他の可塑剤を併用する請求の範囲第1～20項のいずれかに記載の硬化性組成物。

22. アクリル成分を有する可塑剤(c)と他の可塑剤の重量比が70/30以上である請求の範囲第21項に記載の硬化性組成物。

23. サイジングボードの目地用シーラントとして使用される請求の範囲第1～22項のいずれかに記載の硬化性組成物。

24. サイジングボードが窯業系サイジングボードである請求の範囲第23項に記載の硬化性組成物。

50

25. 直径が0.1mm以上の鱗状または粒状の物質がさらに配合されている請求の範囲第1～24項のいずれかに記載の硬化性組成物。

26. バルーンがさらに配合されている請求の範囲第1～24項のいずれかに記載の硬化性組成物。

27. バルーンの粒径が0.1mm以上である請求の範囲第26項に記載の硬化性組成物。

10

15

20

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03917

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L101/00, C08L71/02, C08L33/00, C08K7/22, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2002-69288 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. Nos. [0025], [0049], [0077], [0081], [0118]; examples (Family: none)	1-24
Y	JP 7-233316 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; Par. No. [0040]; examples (Family: none)	1-27
Y	JP 6-172631 A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 June, 1994 (21.06.94), Claims; Par. Nos. [0068]; examples (Family: none)	1-27

 Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 27 June, 2002 (27.06.02)	Date of mailing of the international search report 09 July, 2002 (09.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03917

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 265929 A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 04 May, 1988 (04.05.88), Claims; page 10, lines 34 to 35; examples & JP 63-112642 A Claims; examples & US 5109064 A	1-27
Y	JP 2000-191912 A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims; examples & JP 2000-178456 A & EP 1179567 A1 & WO 00/20498 A1	1-27
Y	JP 5-1225 A (Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 January, 1993 (08.01.93), Claims; examples (Family: none)	25-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' C08L101/00, C08L71/02, C08L33/00, C08K7/22,  
 C09K3/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-69288 A (旭硝子株式会社) 2002. 03. 08, 特許請求の範囲、第【0025】、【0049】、【0077】、 【0081】、【0118】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP 7-233316 A (旭硝子株式会社) 1995. 09. 05, 特許請求の範囲、第【0040】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-27

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 06. 02

国際調査報告の発送日

(09.07.02)

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J 9552

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 6-172631 A (鐘淵化学工業株式会社) 1994. 06. 21, 特許請求の範囲、第【0068】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-27
Y	EP 265929 A (KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO KK) 1988. 05. 04, 特許請求の範囲、第10頁第34-35行、実施例 & JP 63-112642 A, 特許請求の範囲、実施例 & US 5109064 A	1-27
Y	JP 2000-191912 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 07. 11, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2000-178456 A & EP 1179567 A1 & WO 00/20498 A1	1-27
Y	JP 5-1225 A (鐘淵化学工業株式会社) 1993. 01. 08, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	25-27